

12

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

Best Available Images

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT

BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT

SKEWED/SLANTED IMAGES

✓ **COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS

UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT
REPORT THE IMAGES TO THE
PROBLEM IMAGE BOX.**

Patent [19]

[11] Patent Number: 10005598

[45] Date of Patent: Jan. 13, 1998

[54] PHOTOCATALYST POWDER, PHOTOCATALYST BODY USING THE SAME AND THEIR PRODUCTION, AND ENVIRONMENTAL CLEANING METHOD USING THEM

[21] Appl. No.: 08188927 JP08188927 JP

[22] Filed: Jun. 27, 1996

[51] Int. Cl.⁶ B01J03502 ; B01D05386; B01J02106; B01J03702

[57] ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a photocatalyst powder capable of sufficiently exhibiting a photocatalytic function and moreover capable of sticking to every supporting body strongly and over a long period of time without damaging the photocatalytic function by encapsulating photocatalyst particles with a porous wall comprising a light inactive material.

SOLUTION: This photocatalyst powder is formed by encapsulating the photocatalyst particles 3 such as titanium oxide used for an environmental cleaning, etc., such as sewage cleaning of an industrial waste water, etc., and decomposition/cleaning of a harmful material contained in the atmosphere and antibacterial action with the porous wall 2 composed of the light inactive material. In this case, the photocatalyst powder is preferably a fine spherical shape having 30-500 μ m diameter. And the area of the pore of the porous wall 2 is set within a range of 5-80% of total area of the porous wall 2. And a compd. of an element selected from among silicon, aluminum, zirconium, calcium, strontium and magnesium is exemplified as the light inactive material. Then the environmental cleaning is executed by allowing an environmental contamination to contact with the photocatalyst powder under light irradiation.

* * * * *

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-5598

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
B 0 1 D 53/86	Z A B		21/06	Z A B A
B 0 1 J 21/06	Z A B		37/02	3 0 1 Z
37/02	3 0 1		B 0 1 D 53/36	Z A B J

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-188927

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月27日

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(71) 出願人 591115936

藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

(71) 出願人 592116165

橋本 和仁

神奈川県横浜市区栄区飯島町2073番地の2

ニューシティ本郷台D棟213号

(72) 発明者 村上 肇

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

石原産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒粉末およびそれを用いた光触媒体ならびにそれらの製造方法、それらを用いた環境浄化方法

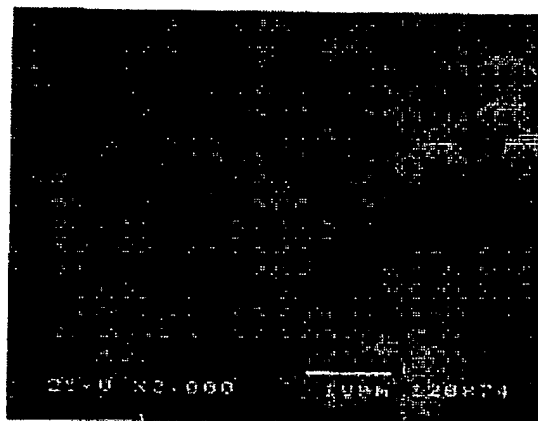
(57) 【要約】

【目的】 光触媒機能を損なうことなく、あらゆる支持体に強固に、且つ、長期間にわたって光触媒粒子を固着する。

【構成】 光触媒粒子を光不活性物質からなる多孔質壁で内包させる。

【効果】 光触媒粒子の外側に形成した光不活性物質からなる多孔質壁を介して光触媒粒子を支持体上に固着することができるので、紙、繊維等の光触媒機能に対して弱い支持体にも光触媒粒子を強固に、且つ、長期間にわたって固着することができる。また、前記の多孔質壁の孔を通して有害物質などが光触媒粒子に接触して分解される。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒粒子を光不活性物質からなる多孔質壁で内包してなることを特徴とする光触媒粉体。

【請求項2】光触媒粒子の粒径が5～500nmであることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項3】光不活性物質が、珪素、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよびマグネシウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項4】光触媒粉体の直径が30～500 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項5】多孔質壁の孔の面積が、該多孔質壁の全面積に対して5～80%であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項6】請求項1に記載の光触媒粉体と溶媒とバインダとを含有してなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項7】請求項1に記載の光触媒粉体を支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項8】請求項1に記載の光触媒粉体をバインダを介して支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項9】光不活性物質となる化合物、光触媒粒子懸濁液および疎水性有機溶媒とを混合して得られたW/O型乳濁液と、該化合物と反応して水不溶性光不活性沈殿を生成する物質の水溶液とを混合して生成物を得、次いで該生成物を乾燥することを特徴とする光触媒粉体の製造方法。

【請求項10】光不活性物質となる化合物、光触媒粒子懸濁液、有機物質および疎水性有機溶媒とを混合して得られたW/O型乳濁液を用いることを特徴とする請求項9に記載の光触媒粉体の製造方法。

【請求項11】請求項9に記載した生成物または該生成物を乾燥して得られた乾燥物を、200～700℃の温度で焼成することを特徴とする光触媒粉体の製造方法。

【請求項12】請求項9に記載した生成物または該生成物を乾燥して得られた乾燥物、あるいは請求項11に記載した焼成物を、鉍酸で処理することを特徴とする光触媒粉体の製造方法。

【請求項13】請求項1に記載の光触媒粉体と溶媒とバインダとを含有してなる塗料組成物を支持体に塗布または吹き付けし、次いで、乾燥することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項14】請求項1に記載の光触媒粉体あるいは請求項7または8に記載の光触媒体に光照射下、環境汚染物質を接触させることを特徴とする環境浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒粉体およびそれを支持体に固着してなる光触媒体ならびにそれらの

製造方法、それらを用いた環境浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンなどの光触媒粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射するとその内部に正孔と電子が発生する。特に、その生じた正孔はオゾンよりも強力な酸化力を有しており、抗菌や有機物の分解など様々な化学反応を引き起こす。この光触媒機能を利用して、工業排水、生活排水等の汚水の浄化や大気中に含まれる有害物質の分解・浄化、抗菌等の環境浄化への応用が試みられている。光触媒粒子を用いる際には、処理系からの分離操作や取り扱いのしやすさなどのために、光触媒粒子を成形して成形体として用いたり、光触媒粒子をそれよりも大きな支持体上に固着させて用いたりする場合が多い。光触媒粒子を成形する方法としては、粘土鉱物などの成形助剤を用いて成形する方法が良く知られている。また、光触媒粒子を支持体に固着させる方法としては、光触媒粒子を支持体に付着させた後高温で加熱して焼結する方法や、高温に熱した支持体上に有機チタネートを吹き付け支持体上で熱分解させて光触媒体とする方法などが良く知られている。また、特開平4-284851号には光触媒粒子とフッ素樹脂を積層圧着させる方法、特開平4-334552号には光触媒粒子をフッ素樹脂ポリマーに熱融着させる方法が記載されている。更に特開平5-49861号には多孔性膜と支持体で光触媒層をはさむ方法が記載されている。また、光触媒粒子を衣服や紙などに混ぜ込み固着させることも考えられている。この場合には、衣服や紙の原料繊維と光触媒粒子とを混合し、次いで、紡糸したり、抄造したりする方法が採られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、光触媒粒子を支持体に固着する前記の従来方法では、

①光触媒粒子を加熱して固着する場合には、耐熱性を有する支持体にしか用いることができないこと。更に、加熱により光触媒粒子の光触媒機能が低下しやすいこと。

②光触媒粒子を有機バインダを用いて固着したり、衣服や紙などに混ぜ込む場合には、光触媒粒子の強力な光触媒機能により、有機バインダや原料繊維を分解してしまい、固着強度の低下や商品の変質を招き、実用に耐える性能を維持できないこと。また、色物の衣服や紙などに混ぜ込むと、染料そのものの分解が起こり色あせの原因となること。

③光触媒粒子をバインダを用いて支持体に固着するには、光触媒粒子とバインダとを溶媒中で混合した塗料組成物を調製し、次いで、該塗料組成物を支持体に塗布または吹き付けするが、光触媒粒子は比表面積が大きいので塗料化が難しいこと、更に、支持体に固着した際の成膜性が悪く、光触媒粒子が支持体から剥離すること。等の問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、その光触媒機能を十分発揮でき、更には、その光触媒機能を損なうことなく、あらゆる支持体に強固に、且つ、長期間にわたって固着できる光触媒粉末を探索した結果、光触媒粒子を光不活性物質からなる多孔質壁で内包してなる光触媒粉末は、孔から有害物質などが侵入し、光触媒粒子に接触することができ、所望の光触媒機能が得られること、更には、光触媒粒子の外側に形成した光不活性物質からなる多孔質壁を介して支持体上に固着することができるため、酸化力に耐性のない弱い支持体であっても、支持体は光触媒粒子の酸化力の影響を受けることなく安定して光触媒粒子を固着することが可能であることなどを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、その光触媒機能を十分発揮でき、更には、その光触媒機能を損なうことなく、あらゆる支持体に強固に、且つ、長期間にわたって固着できる光触媒粉末およびそれを支持体に固着してなる光触媒を提供することにある。また、本発明は、前記の光触媒粉末または光触媒を効率良く製造する方法を提供することにある。更に、本発明は、前記の光触媒粉末または光触媒を用いた環境浄化方法を提供することにある。

【0006】本発明は、光触媒粒子を光不活性物質からなる多孔質壁で内包してなる光触媒粉末である。内包した状態とは、光触媒粒子を光不活性物質からなる壁で包み込んだ状態をいい、このような状態は、顕微鏡観察により確認することができる。本発明の光触媒粉末の形状は微小球であることが好ましく、その直径は用途に応じて適宜設定することができるが、 $0.05\mu\text{m}$ ～ 10nm の範囲が好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ 2nm の範囲である。後述する好ましい第二の方法、すなわち、 W/O 型乳濁液中に有機物質を含有させる方法では、直径が $30\sim500\mu\text{m}$ の範囲の最適な、更には、直径が $50\sim200\mu\text{m}$ の範囲のより最適な光触媒粉末が得られる。しかも、この好ましい第二の方法で得られた光触媒粉末を電子顕微鏡で観察すると、光触媒粉末の表面には $1\sim10\mu\text{m}$ の細かい光触媒粉末が析出した状態であることがわかった。このような形態をとることにより、照射される光をより一層有効に利用できる。

【0007】本発明において、内包される光触媒粒子とはそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると光触媒機能を発現する粒子のことであり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの公知の金属化合物半導体を一種または二種以上用いることができる。特に、優れた光触媒機能を有し、化学的に安定で且つ無害である酸化チタンが望ましい。酸化チタンとは、酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、オルソチタン酸、メタチタン酸、水酸化チタンと一般によばれるものを含み、結晶型はなんら問わない。更に、光触媒粒子の光触媒機能を

を向上させるために、その内部および/またはその表面にV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pt、PdおよびAgからなる群より選ばれる元素の少なくとも一種の金属および/またはその化合物を含有させても良い。内包される光触媒粒子の粒径は、優れた光触媒機能を有することから微細なものが好ましく、より好ましくは $5\sim500\text{nm}$ の範囲、更に好ましくは $10\sim500\text{nm}$ の範囲、最も好ましくは $10\sim300\text{nm}$ の範囲である。従って、より好ましい光触媒粒子は、微細な酸化チタン、すなわち、粒径が $5\sim500\text{nm}$ の範囲の酸化チタンである。更に好ましい光触媒粒子は、微細な酸化チタン、すなわち、粒径が $5\sim500\text{nm}$ の範囲の酸化チタンであって、その内部および/またはその表面にV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pt、PdおよびAgからなる群より選ばれる元素の少なくとも一種の金属および/またはその化合物を含有させたものである。

【0008】光触媒粒子を内包する光不活性物質とは、光触媒反応に用いる光によっては半導性、触媒性を全くあるいはほとんど発現しない物質のことである。このような光不活性物質としては、珪素、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよびマグネシウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも一種の化合物が好ましい。前記の化合物としては、具体的には、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウムなどの水酸化物や含水酸化物、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウムなどのリン酸塩、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、珪酸バリウム、珪酸ストロンチウム、珪酸マグネシウムなどの珪酸塩、セメント、石灰、珪酸用フリットなどの珪酸塩含有物質、モンモリロナイト、カオリン、タルク、雲母、セピオライトなどの含水珪酸塩を挙げることができ、これらの化合物の一種または二種以上を用いることができる。光不活性物質としては、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、珪酸バリウム、珪酸ストロンチウム、珪酸マグネシウムの少なくとも一種がより好ましい。光不活性物質の量は、前記の光触媒粉末の重量に対して、 $0.5\sim80$ 重量%の範囲が好ましく、より好ましくは $1.0\sim80$ 重量%の範囲であり、最も好ましくは $1.5\sim80$ 重量%の範囲である。光不活性物質の量が前記範囲より少ないと光触媒粒子をうまく内包することが困難で、光触媒粒子と支持体との接触による支持体の劣化が起こりやすくなるため好ましくなく、また、前記範囲より多いと内包された光触媒粒子まで光が効率的に到達しにくくなり光触媒粉末の光触媒機能が低下するため好ましくない。

【0009】前記光不活性物質の内包壁は多孔質状に形成され、有害物質などを含有した流体が通過する程度の大きさが必要である。多孔質の孔径は $0.5\sim2\text{nm}$ 程

度のマイクロ孔、2～50nm程度のメソ孔、50nm以上のマクロ孔であっても良いが、流体の圧力損失を低く抑えるうえから、50nm以上のマクロ孔が好ましい。一方、内包された光触媒粒子が多孔質壁の外側に流失しないようにするうえから、多孔質の孔径は、光触媒粒子の大きさの0.1～0.8倍程度が好ましい。多孔質壁の孔の全面積は、孔を含めた皮膜の全面積の5～80%であることが好ましく、より好ましくは20～70%である。孔の全面積が前記範囲より小さいと有害物質などの侵入速度が遅く、しかも、圧力損失が大きくなるため好ましくなく、また、前記範囲より大きいと光触媒粒子に支持体が接触しやすくなるため好ましくない。

【0010】次に、本発明は、前記の光触媒粉体と溶媒とバインダとを含有してなることを特徴とする塗料組成物であって、後述する光触媒を得るための組成物である。溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族系、ブタノール、IPA、エタノール等のアルコール系、シクロヘキサン等の炭化水素系、酢酸エチル、酢酸ブチル、MBKおよび水などを用いることができる。また、バインダとしては、有機系バインダ、無機系バインダのいずれでも使用することができる。有機系バインダとしては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、PVA、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂などが挙げられる。また、無機系バインダとしては、シリコン系樹脂、セメント、水ガラス、ホウロウなどが挙げられる。前記の光触媒粉体、溶媒、バインダとを公知の方法を用いて塗料化して組成物を得る。塗料組成物中の光触媒粉体の量は、PWCで表して、5～98重量%、好ましくは25～98重量%、より好ましくは30～98重量%、更に好ましくは40～98重量%である。光触媒粉体の量が前記の下限範囲より少ないと、光触媒機能が充分得られないため好ましくなく、また、前記の上限範囲より多いと塗料化できにくいため好ましくない。なお、本発明の塗料組成物には、適宜、分散剤、分散安定化剤、カップリング剤、硬化剤、架橋剤、重合開始剤等を配合させてもよい。

【0011】次に、本発明は、前記光触媒粉体を支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体である。本発明の光触媒粉体を光触媒反応に用いるには、粉体の状態で用いることもできるが、取り扱いやすさの点で支持体に固着して光触媒体として用いるのが好ましい。支持体としては、金属、セラミックス、ガラスなどの無機物、ポリマ、布、紙、板やそれらの原料繊維などの有機物を用いることができる。特に、支持体として紙を用いた光触媒体は障子、ふすま、壁紙などの建具に利用して室内の光脱臭、防汚、抗菌を行うことができるほか、軽量であり加工が容易であるため冷暖房機や換気扇のフィルターなどの種々の用途に利用できるという優れた利点を有するものである。支持体の大きさ、形状や色相などに

は、特にとらわれる必要がなく、用途に応じてどのようなものでも用いることができる。

【0012】次に、本発明は、前記光触媒粉体をバインダを介して支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体である。本発明の光触媒粉体は、光不活性物質からなる多孔質壁で光触媒粒子を内包しているため、バインダを介して支持体に固着した場合にもバインダと光触媒粒子が直接接触することはないので、バインダには特に制約はなく、有機系バインダ、無機系バインダのいずれでも使用することができる。有機系バインダとしては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、PVA、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂などが挙げられる。また、無機系バインダとしては、シリコン系樹脂、セメント、水ガラス、ホウロウなどが挙げられる。

【0013】前記の光触媒粉体は、公知技術である無機質マイクロカプセルの調製法を用いて製造することができるが、その調製法の一つである懸濁法(W/Oエマルション法)を用いると、微細な光触媒粒子でも内包させることができ、しかも、強固な多孔質壁を形成することができることから好ましい方法である。すなわち、本発明の第一の方法は、光不活性物質となる化合物、光触媒粒子懸濁液および疎水性有機溶媒とを混合して得られたW/O型乳濁液と、該化合物と反応して水不溶性光不活性沈殿を生成する物質の水溶液とを混合して生成物を得、次いで該生成物を乾燥することを特徴とする光触媒粉体の製造方法である。本発明において、光触媒粒子は公知の方法で得られるものを用いることができる。例えば酸化チタン粒子を得る方法としては、(1)硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンやチタンアルコキシド等を、必要に応じて核形成用種子の存在下で加熱加水分解する方法、(2)塩化チタンやチタンアルコキシド等を気相酸化する方法、(3)硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンやチタンアルコキシド等にアルカリを添加して中和析出する方法などがある。また、必要に応じて生成した酸化チタン粒子を焼成したり水熱処理を行うこともできる。特に(1)で得られた酸化チタン粒子を100℃以上で水熱処理したものなどは高い光触媒機能を有するものが得られるので好ましい。

【0014】光不活性物質となる化合物としては、例えば、珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸ルビジウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の珪酸塩もしくは炭酸塩、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウム等のアルカリ土類金属のハロゲン化物、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、塩化珪素、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、更には、メチルシ

ロキサン、ポリメチルシロキサン等の有機シリケートなどが挙げられ、これら化合物の一種または二種以上を用いることができる。疎水性有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、デカン、ヘキサデカン、イソヘキサン、イソヘプタン等の脂肪族飽和炭化水素、ヘキセン、オクテン、ジメチルブタジエン、ヘプテン等の脂肪族不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、ドデシルベンゼン、シメン、スチレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロノナン等の脂環式炭化水素などが挙げられ、これら疎水性有機溶媒の一種または二種以上を用いることができる。前記の光不活性物質となる化合物、光触媒粒子懸濁液および疎水性有機溶媒とを混合してW/O型乳濁液を調製する。得られたW/O型乳濁液と、その中に含有している光不活性物質となる化合物と反応して水不溶性光不活性沈殿を生成する物質の水溶液とを混合する。水不溶性光不活性沈殿を生成する物質としては、例えば、塩酸、硫酸等の酸、水酸化ナトリウム等の塩基、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等のアルカリ土類金属のハロゲン化物などが挙げられ、使用する光不活性物質となる化合物の種類に応じて適宜選択できる。次いで、混合して得られた生成物を乾燥する。乾燥は、大気中、不活性雰囲気中、還元性雰囲気中等任意の雰囲気で行うことができ、乾燥の温度は室温～200℃で行うことができる。

【0015】本発明の好ましい第二の方法は、光不活性物質となる化合物、光触媒粒子懸濁液および疎水性有機溶媒とを混合して得られたW/O型乳濁液中に、有機物質を含有させることである。この有機物質は光不活性物質に含有され、その後の乾燥や焼成により分解し除去されて、光不活性物質からなる多孔質壁の孔の面積を拡張することができる。有機物質としては、アルギン繊維、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールゼラチン、アラビアゴム等の有機高分子、アルギン酸アルカリ金属塩などが挙げられ、これら有機物質の一種または二種以上を用いることができる。有機物質の添加量は、光不活性物質となる化合物に対して0.1～80重量%の範囲が好ましく、より好ましくは1.0～50重量%の範囲で、最も好ましくは2.0～20重量%の範囲である。有機物質の添加量がこの範囲より多いと光触媒粒子を光不活性物質でうまく内包することができず、また少ないと多孔性の改善効果が得られない。

【0016】また、本発明の好ましい第三の方法は、前記のW/O型乳濁液と、その中に含有している光不活性物質となる化合物と反応して水不溶性光不活性沈殿を生成する物質の水溶液とを混合して得られた生成物、または該生成物を乾燥して得られた乾燥物を、200～700℃の温度、好ましくは200～600℃の温度で焼成することである。焼成は、大気中、不活性雰囲気中、還元性雰囲気中等任意の雰囲気で行うことができる。前記の好ましい第二の方法により、W/O型乳濁液中に有機

物質を含有させた場合には、含有した有機物質が分解する温度より高い温度で焼成するが、通常200～600℃が好ましい。焼成する温度が700℃より高いと得られる光触媒粉体の光触媒機能が劣化するため好ましくない。

【0017】また、本発明の好ましい第四の方法は、前記のW/O型乳濁液と、その中に含有している光不活性物質となる化合物と反応して水不溶性光不活性沈殿を生成する物質の水溶液とを混合して得られた生成物、または該生成物を乾燥して得られた乾燥物、更には、200～700℃の温度で焼成して得られた前記の焼成物を鉍酸で処理することである。この鉍酸処理により、光不活性物質を一部溶解して多孔質壁の孔の面積を拡張したり、光触媒機能をより一層向上させたりすることができる。鉍酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸等が挙げられ、これらの一種または二種以上を組み合わせる用いることができる。鉍酸処理は、光触媒粉体の懸濁液と該鉍酸の溶液を混合したり、該鉍酸の溶液に光触媒粉体を浸漬したりして行うことができ、その後、乾燥する。乾燥の温度は室温～200℃で行うことができる。このようにして得られた光触媒粉体を、必要に応じて、200～700℃の温度で焼成しても良い。

【0018】更に、前記のW/O型乳濁液に界面活性剤を含有させると、得られる光触媒粉体の粒径を制御できるため、好ましい態様である。界面活性剤は公知のものをを用いることができ、例えば、ソルビダントリステアレート、ソルビダンモノステアレート、ソルビダントリオレート、ソルビダンモノオレート、ソルビダントリラウレート、ソルビダンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビダンモノオレートなどが挙げられ、これら界面活性剤を一種または二種以上を用いることができる。

【0019】次に、前記の光触媒体は、公知技術の方法を用いて製造することができるが、前記の塗料組成物を用いると、所望の光触媒体が得られるため好ましい方法である。すなわち、本発明の光触媒体の製造方法は、前記の光触媒粉体と溶媒とバインダとを含有してなる塗料組成物を支持体に塗布または吹き付けし、次いで、乾燥することを特徴とする光触媒体の製造方法である。塗料組成物を支持体に塗布または吹き付けするには、例えば、含浸法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤバーコーティング法、リバースロールコーティング法などの通常の方法で塗布したり、または、スプレーコーティング法などの通常の方法で吹き付けすることができる。乾燥は、大気中、不活性雰囲気中、還元性雰囲気中等任意の雰囲気で行うことができ、乾燥の温度は室温～200℃で行うことができる。このようにして得られた光触媒体を、必要に応じて、200～700℃の温度で焼成しても良い。

【0020】次に、本発明は、前記光触媒粉体あるいは

前記光触媒体に光照射下、環境汚染物質を接触させることを特徴とする環境浄化方法である。前記の環境汚染物質としては、油、有機物などの水質汚濁物質、アンモニア、メルカプタン、アルデヒド、アミン、硫化水素、炭化水素、硫黄酸化物、窒素酸化物などの大気汚染物質、細菌、菌、微生物、各種の汚れ成分などの環境悪化物質などを対象とすることができる。これらの環境汚染物質を、送風機や送液機を用いたり、自然対流や移動を利用したりして、光触媒粉体または光触媒体に接触させて、光触媒機能により浄化する。本発明の浄化方法に用いる光源としては、光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を放射できる光源が必要であり、例えば、太陽などの自然光源、紫外線ランプ、ブラックライト、水銀ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、白熱灯などの人工光源を用いることができる。光は、光不活性物質からなる多孔質壁を透過したり、光不活性物質の粒子表面で散乱したり、多孔質壁の孔から侵入したりして、内包された光触媒粒子に到達する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒粉体と光触媒体の概念図を図1に示す。本発明は、光触媒粒子3を光不活性物質からなる多孔質壁2で内包してなる光触媒粉体であって、支持体1との直接的な接触がない部分で光触媒粒子3は固着され、且つ光不活性物質からなる多孔質壁2に存在する孔を通して有害物質が光触媒粒子3と接触できるため、光触媒粒子表面にて、抗菌・脱臭・有機物分解・防汚などの光触媒機能を発揮させることができる。次に、従来の光触媒粉体と光触媒体の概念図を図2に示す。光触媒粒子3と支持体1とが直接接触しているため、光触媒粒子3の光触媒機能により支持体1が分解され、光触媒粒子3が支持体1から脱離してしまう。

【0022】

【実施例】

実施例1

光触媒粒子として酸化チタン（石原産業社製、ST-11、粒径20nm）（試料S）5gと、光不活性物質となる化合物として、 SiO_2 として4mol/lの濃度の珪酸ナトリウム水溶液4.7mlと、純水5.3mlとを混合し、マグネティックスターラーで30分攪拌して酸化チタン懸濁液を作成した。一方、疎水性有機溶媒としてベンゼン100gを用い、その中に界面活性剤としてソルビダンモノステアレート（ナカライテスク社製、Span60）1gとポリオキシエチレンソルビダンモノオレート（ナカライテスク社製、Tween80）2gを溶解した疎水性有機溶媒を作成した。前記の疎水性有機溶媒25mlと前記酸化チタン懸濁液5mlを混合し、ホモジナイザーで5分間攪拌しW/O型乳濁液を得、次いで、1.5mol/lの塩化カルシウム水溶液20mlを添加した。得られた生成物を逕過分別し、メタノールで洗浄した後、110℃の温度で一昼夜乾燥し、

本発明の光触媒粉体（試料A）を得た。試料Aの光不活性物質（珪酸カルシウム）の量は22.8重量%であり、また、その形状は8μmの直径を有する球状であった。試料Aの電子顕微鏡写真を図3に示した。また試料Aの粒子の内部構造を調べるために、試料Aを粉碎処理して珪酸カルシウムからなる多孔質壁の一部を破壊した試料の電子顕微鏡写真を図4に示した。

【0023】実施例2

実施例1で得られた光触媒粉体（試料A）1gを1規定の塩酸水溶液10ml中に2時間浸漬した後、純水で洗浄し、110℃の温度で5時間乾燥して本発明の光触媒粉体（試料B）を得た。試料Bの光不活性物質（珪酸カルシウム）の量は20.0重量%であり、また、その形状は8μmの直径を有する球状であった。

【0024】実施例3

実施例1において、酸化チタン懸濁液中に、有機物質として200g/lの濃度のアルギン酸ナトリウム水溶液を2.2g添加したこと、および110℃で一昼夜乾燥した後450℃の温度で1時間焼成したこと以外は実施例1と同様に処理して、本発明の光触媒粉体（試料C）を得た。試料Cの光不活性物質（珪酸カルシウム）の量は21.3重量%であり、また、その形状は110μmの直径を有する球状であった。

【0025】実施例4

実施例3で得られた光触媒粉体（試料C）1gを1規定の塩酸水溶液10ml中に2時間浸漬した後、純水で洗浄し、110℃の温度で5時間乾燥して本発明の光触媒粉体（試料D）を得た。試料Dの光不活性物質（珪酸カルシウム）の量は19.7重量%であり、また、その形状は110μmの直径を有する球状であった。試料Dの電子顕微鏡写真を図5に示した。

【0026】比較例1

実施例1で得られた試料Sを乾燥して、比較試料（試料E）として用いた。

【0027】比較例2

比較例1で得られた試料Eを更に450℃の温度で1時間焼成して、比較試料（試料F）を得た。

【0028】前記の実施例で得られた光触媒粉体（試料A～D）を電子顕微鏡で観察したところ、光触媒粒子（酸化チタン）は光不活性物質（珪酸カルシウム）からなる多孔質壁で内包されていた。

【0029】次に、前記の実施例および比較例で得られた光触媒粉体（試料A～F）の光触媒機能を次の方法で調べた。まず、試料A～Fを各々0.4g採取し、一辺3cm（面積9cm²）の正方形のセルに均一に敷き詰めた。これを、別個に0.5lのパイレックス製ガラス容器に入れ封入した後、初期濃度が約200ppmとなるように、5%アセトアルデヒドガスを注入した。これを暗所で30分間放置して、試料にアセトアルデヒドを飽和吸着させた。次いで、試料表面の紫外線（365nm）

m)の強度が $2\text{mW}/\text{cm}^2$ となるようにHg-Xe灯(365nm透過フィルター 東芝UVD36Bを挿入)を照射して、アセトアルデヒドの分解反応速度を調べた。なお、アセトアルデヒドガス濃度はガスクロマトグラフィーにより定量した。結果を図6、図7および表1に示す。この結果から、実施例1~4の試料A~Dは、比較例のものに比べ、同程度かまたはやや劣るものの実施には差し支えないことがわかった。

【0030】

【表1】

	試料	一次反応速度定数 ($\times 10^{-3}\text{分}^{-1}$)
実施例1	A	0.2
実施例2	B	3.0
実施例3	C	0.8
実施例4	D	2.7
比較例1	E	4.0
比較例2	F	5.7

【0031】次に、実施例1~4で得られた本発明の光触媒粉体(試料A~D)の孔を含めた皮膜の全面積に対する孔の全面積の割合(光触媒露出度)を次の方法で調べた。まず、シアニン色素(NK3422、日本感光色素研究所製)をエタノールに溶解して、 $10^{-6}\sim 10^{-3}$ モル/lの濃度の溶液を調整した。これらの色素溶液に、標準試料として市販の酸化チタン粉体(Degussa社製P-25、窒素吸着法により求めた表面積は $50.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。)を浸漬させ、平衡吸着させた。次いで、前記の色素溶液を遠心分離して、標準試料を分離し、色素溶液中の色素濃度を比色定量して、標準試料の色素吸着量を求め、次いで吸着等温線を作成し、それを解析して、飽和吸着量を算出し、前記の表面積より、色素1分子の吸着断面積は 152 平方オングストロームであることがわかった。なお、ここで用いた色素はその分子構造より酸化チタンには吸着するが、珪酸カルシウムには吸着しないものである。次に、実施例で得られた光触媒粉体(試料A~D)の色素吸着量を以下の方法で求めた。シアニン色素(NK3422、日本感光色素研究所製)62.5mgをエタノール250mlに溶解した色素溶液を20ml採取し、その中に実施例で得られた光触媒粉体(試料A~D)を各々0.1gを添加し、真空脱気し、一昼夜暗所に保存した後、サンプレッブフィルター(LCR13-LG)を通して上澄み液を採取し分光光度計により吸光度を求め色素吸着量を算出

した。これと前記吸着断面積、およびこれら試料A~Dの窒素吸着法により求めた表面積より各々の試料の光触媒露出度を求めた。その結果、試料A~Dの酸化チタン露出度は、各々、34%、36%、46%、48%であった。

【0032】実施例5

油性インキで染色したバルブ繊維1.5gと純水500mlをミキサーで良く混合した後、実施例4で得られた光触媒粉体(試料D)0.3gを添加し、混合し秤量約 $100\text{g}/\text{m}^2$ となるよう抄紙し、 120°C の温度で3時間乾燥して、本発明の光触媒体(光触媒粉体担持紙)(試料G)を得た。

【0033】比較例3

実施例5において、試料Dの代わりに比較例1で得られた光触媒粉体(試料E)を用いたこと以外は、実施例5と同様に処理して光触媒体(光触媒粉体担持紙)(試料H)を得た。

【0034】実施例5および比較例3で得られた光触媒粉体担持紙(試料GおよびH)の光照射による退色性を以下の方法で調べた。すなわち、光触媒粉体担持紙上の紫外線(365nm)の強度が $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ となるようにブラックライト光を照射し、一定時間後の紙の拡散反射スペクトルを分光光度計(島津分光光度計UV-3101PC 積分球使用)で測定し退色性の経時変化をみた。実施例5の試料Gの結果を図8に、比較例3の試料Hの結果を図9にそれぞれ示した。実施例5の試料Gを用いた場合、図8より明らかなように、色の変化(退色性)は認められず、試料Gによる油性インキの分解は認められなかった。この結果から、更に光照射を続けても、油性インキやバルブ繊維の分解は起こりにくいと考えられる。一方、比較例3の試料Hを用いた場合、図9より明らかなように、色の変化(退色性)が認められ、試料Eによる油性インキの分解が起こっていることがわかった。この状態で光照射を続けければ、試料Eにより油性インキが更に分解され、更にはバルブ繊維も分解されると推定される。

【0035】実施例6

実施例2で得られた光触媒粉体(試料B)10.0g、酢酸ビニル-アクリルコポリマ30.0gおよびイオン交換水20.0gをペイントシェーカーで1時間浸とうして十分混合し、分散して塗料組成物(PWC50重量%)を得た。得られた塗料組成物を亜鉛鋼板に乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 120°C の温度で10分間乾燥して、本発明の光触媒体(試料I)を得た。

【0036】比較例4

実施例6において、試料Dの代わりに比較例1で得られた光触媒粉体(試料E)を用いたこと以外は、実施例6と同様に処理して光触媒体(試料J)を得た。

【0037】実施例6および比較例4で得られた光触媒

体(試料IおよびJ)を各々3lのガラス容器に入れた後、アセトアルデヒドガスを500ppmの濃度となるように注入した。次いで、試料表面の紫外線強度が5mW/cm²となるように殺菌灯を2時間照射したところ、容器中のアセトアルデヒドガス濃度は試料IおよびJで各々8ppm(除去率98%)、10ppm(除去率98%)を示した。この操作を20回繰り返した(累積濃度10000ppm、累積照射時間40時間)ところ、除去率は何れも98%を維持していた。光照射後の試料IおよびJの塗膜の性状を観察したところ、本発明の試料Iの塗膜には何ら異常が認められなかったが、一方、試料Jでは塗膜中の樹脂が分解し、酸化チタンが剥離する、いわゆるチョーキング(白亜化)状態であった。

【0038】実施例7

酸化チタン(石原産業社製、ST-21、粒径20nm)を100g/lの懸濁液とし、次いで、水酸化ナトリウムを添加して懸濁液のpHを12に調整した後、Agとして0.1重量%に相当する硝酸銀水溶液を添加し、攪拌した後、塩酸を添加して懸濁液のpHを7に調整した。次いで、得られた生成物をろ過し、洗浄し、120℃の温度で乾燥して、銀化合物を担持した酸化チタン(試料T)を得た。光触媒粒子として前記の酸化チタン(試料T)100gと、光不活性物質となる化合物として、SiO₂として4mol/lの濃度の珪酸ナトリウム水溶液1lとを混合して酸化チタン懸濁液を作成した。一方、疎水性有機溶媒として5%流動パラフィンを用い、その中に界面活性剤としてソルビタンモノオレート(ナカライテスク社製、Span60)40gとポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(ナカライテスク社製、Tween80)80gを溶解した疎水性有機溶媒4lを作成した。前記の疎水性有機溶媒と前記酸化チタン懸濁液を混合し、ホモジナイザーで5分間攪拌しW/O型乳液を得、次いで、0.5mol/lの炭酸アンモニウム水溶液15lを添加して反応させた後、3時間放置した。次いで、得られた生成物をろ過分別し、110℃の温度で一昼夜乾燥し、本発明の光触媒粉体(試料K)を得た。試料Kの光不活性物質(酸化珪素)の量は68.4重量%であり、また、その形状は5μmの直径を有する球状であった。

【0039】比較例5

実施例7で得られた試料Tを乾燥して、比較試料(試料L)として用いた。

【0040】実施例8

実施例7で得られた光触媒粉体(試料K)10.0g、酢酸ビニル-アクリルコポリマ30.0gおよびイオン交換水20.0gをペイントシェーカーで1時間浸とうして十分混合し、分散して塗料組成物(PWC50重量%)を得た。得られた塗料組成物を亜鉛鋼板に乾燥膜厚が30μmとなるように塗布した後、120℃の温度で

10分間乾燥して、本発明の光触媒体(試料M)を得た。

【0041】比較例6

実施例8において、試料Kの代わりに比較例5で得られた光触媒粉体(試料L)を用いたこと以外は、実施例8と同様に処理して光触媒体(試料N)を得た。

【0042】実施例8および比較例6で得られた光触媒体(試料MおよびN)を各々3lのガラス容器に入れた後、アセトアルデヒドガスを500ppmの濃度となるように注入した。次いで、試料表面の紫外線強度が5mW/cm²となるように殺菌灯を2時間照射したところ、容器中のアセトアルデヒドガス濃度は試料MおよびNで各々3ppm(除去率99.4%)を示した。この操作を20回繰り返した(累積濃度10000ppm、累積照射時間40時間)ところ、除去率は何れも96%を維持していた。光照射後の試料MおよびNの塗膜の性状を観察したところ、本発明の試料Mの塗膜には何ら異常が認められなかったが、一方、試料Nでは塗膜中の樹脂が分解し、酸化チタンが剥離する、いわゆるチョーキング(白亜化)状態であった。

【0043】実施例9

実施例7で得られた光触媒粉体(試料K)10.0g、トリメチロールメラミン14.3g、有機アミン酸塩0.14gおよびイオン交換水200gをペイントシェーカーで1時間浸とうして十分混合し、分散して塗料組成物(PWC50重量%)を得た。得られた塗料組成物にアクリル繊維織物を浸し、軽く絞り、次いで、120℃の温度で5分間乾燥して、本発明の光触媒体(光触媒粉体担持布帛)(試料O)を得た。なお、試料O中の光触媒粉体の付着量は1.4重量%であった。

【0044】比較例7

実施例9において、試料Kの代わりに比較例5で得られた光触媒粉体(試料L)を用いたこと以外は、実施例9と同様に処理して光触媒体(光触媒粉体担持布帛)(試料P)を得た。なお、試料P中の光触媒粉体の付着量は1.6重量%であった。

【0045】実施例9および比較例7で得られた光触媒体(試料OおよびP)を各々3lのガラス容器に入れた後、アセトアルデヒドガスを500ppmの濃度となるように注入した。次いで、試料表面の紫外線強度が5mW/cm²となるように殺菌灯を2時間照射したところ、容器中のアセトアルデヒドガス濃度は試料OおよびPで各々除去率が86%を示した。光照射後の試料OおよびPの布帛の性状を観察したところ、本発明の試料Oの塗膜には何ら異常が認められなかったが、一方、試料Pでは黄変が認められ、試料Pをもむと光触媒粉体が簡単に脱離した。

【0046】なお、実施例7、8および9で得られた光触媒粉体(試料K)、光触媒体(試料M、O)を用いて、暗条件下での抗菌効果を調べた結果、前記の試料の

いずれも抗菌効果を有することを確認した。また、光照射下での抗菌効果を同様に調べた結果、暗条件下での各試料に比べて、より一層優れた抗菌効果を有することを確認した。なお、実施例7において、銀化合物に代えて銅化合物を担持した酸化チタンを調製し、アセトアルデヒドの除去効果および抗菌効果を同様に調べた結果、銀化合物を担持した酸化チタンと同様の効果を有することを確認した。

【0047】

【発明の効果】本発明は、光触媒粒子を光不活性物質からなる多孔質壁で内包してなることを特徴とする光触媒粉体であって、孔から有害物質などが侵入し、光触媒粒子に接触することができ、所望の光触媒機能が得られること、更には、光触媒粒子の外側に形成した光不活性物質からなる多孔質壁を介して支持体上に固着することができるため、紙、繊維等の酸化力に対して弱い支持体にも光触媒粒子を強固に、且つ、長期間にわたって固着できる。また、本発明は、前記光触媒粒子を支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体であって、所望の光触媒機能を有し、且つ、処理系からの分離操作や取り扱いのしやすいものである。また、本発明は、前記の光触媒粉体と溶媒とバインダとを含有してなることを特徴とする塗料組成物であって、光触媒粉体をあらゆる支持体に、長期間にわたって固着することできる。また、本発明は、前記光触媒粉体および光触媒体の製造方法であって、これら光触媒粉体および光触媒体を容易に、且つ、安価に製造することができる。更に、本発明は、前記光触媒粉体あるいは前記光触媒体を用いた環境浄化方法であって、環境汚染物質を効率良く、且つ簡易に浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒粉体および光触媒体の概念図である。

【図2】従来の光触媒粉体および光触媒体の概念図である。

【図3】実施例1で得られた試料Aの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1で得られた試料Aを粉碎処理した後の試料の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例4で得られた試料Dの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例および比較例で得られた試料A、BおよびEを用いた場合の残留するアセトアルデヒドの濃度変化を示すグラフである。

【図7】実施例および比較例で得られた試料C、DおよびFを用いた場合の残留するアセトアルデヒドの濃度変化を示すグラフである。

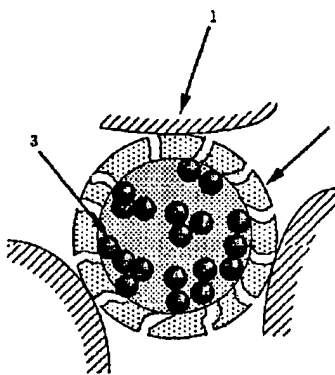
【図8】実施例5で得られた試料Gの退色性の経時変化を示すグラフである。

【図9】比較例3で得られた試料Hの退色性の経時変化を示すグラフである。

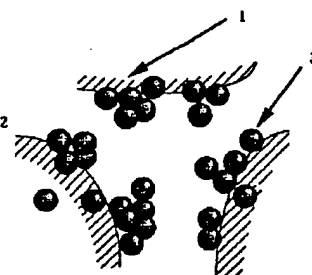
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 光不活性物質からなる多孔質壁
- 3 光触媒粒子

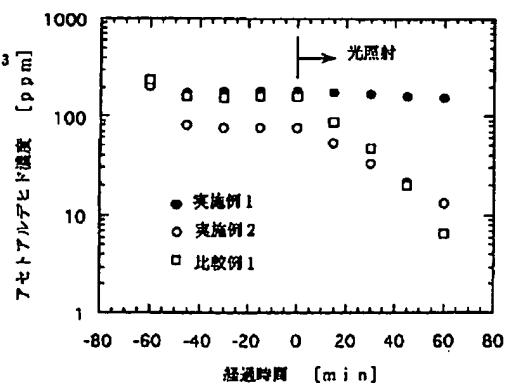
【図1】



【図2】

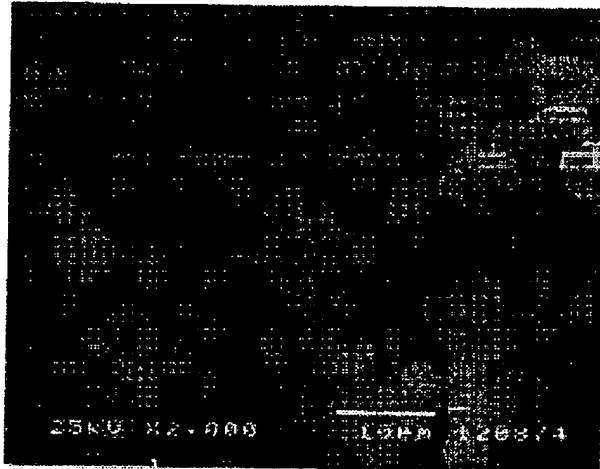


【図6】

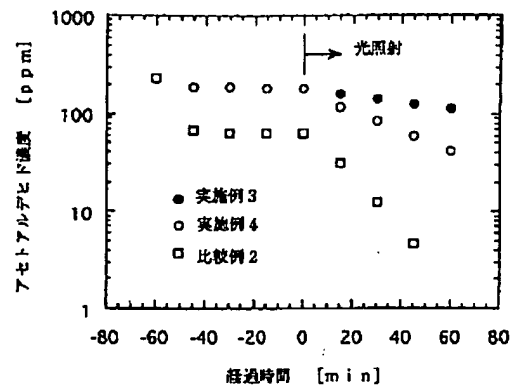


【図3】

図面代用写真



【図7】

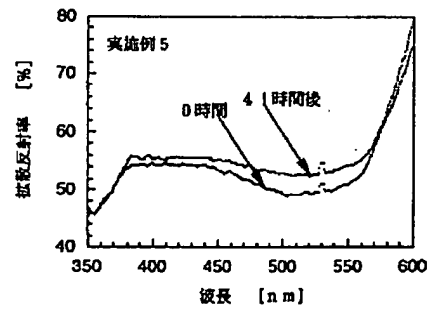


【図4】

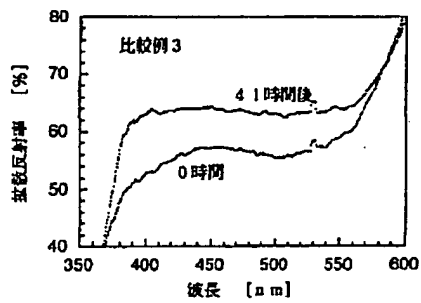
図面代用写真



【図8】

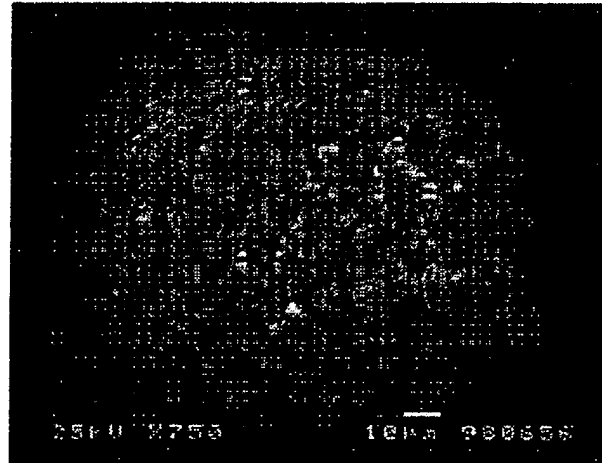


【図9】



【図5】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 満
滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原
産業株式会社中央研究所内

(72)発明者 藤嶋 昭
神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5
(72)発明者 橋本 和仁
神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニ
ューシティ本郷台D棟213号